

reaktionen in deutlichster Weise aufweist, und daß das daraus dargestellte Semicarbazon keine einheitliche Substanz ist. Es läßt sich durch Behandeln mit Äther in zwei Substanzen zerlegen: nämlich das in Äther sehr schwer lösliche, bei 202° schmelzende Semicarbazon des Cyclobutanons und ein bei 126—127° schmelzendes Semicarbazon, welches gleiches Aussehen und Eigenschaften wie das Semicarbazon des Trimethylen-aldehyds besitzt.

0.0762 g Sbst. (Schmp. 126—127°): 22 ccm N (20°, 753 mm).

$C_5H_9ON_3$. Ber. N 33.07. Gef. N 33.09.

Verdünnte Säuren zerlegen dieses letztere Semicarbazon unter Bildung des Aldehyds. Durch diese Versuche ist bewiesen, daß das Oxydationsprodukt des aus dem Amin $\begin{array}{c} CH_2-CH.NH_2 \\ | \\ CH_2-\dot{C}H_2 \end{array}$ erhaltenen Alkohols eine Mischung von Ketotetramethylen und Trimethylenaldehyd ist. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Petrovskoje-Rasumovskoje, 22. November 1907.

723. Heinrich Biltz und Ludwig Gonder: Über das Niob-sulfid.

[Erste Mitteilung.]

(Eingegangen am 4. Dezember 1907.)

Durch H. Rose, den Entdecker und unermüdlichen Erforscher des Niobs, ist in eingehenden Untersuchungen festgestellt worden, daß Niob sich mit Schwefel zu verbinden im Stande ist; aber eine reine Verbindung ist weder von ihm noch von anderen erhalten worden. Eine kritische Betrachtung des vorliegenden Materials zeigt das.

Niob wurde bekanntlich von H. Rose¹⁾ im Jahre 1844 in bayrischen Mineralien entdeckt. Zwei Jahre später teilte er²⁾ mit, daß die sowohl aus dem gelben Chloride (im wesentlichen unserem $NbCl_5$) gewonnene Säure (»Pelopsäure«), als auch die aus dem weißen Chloride (unserem Nioboxychloride $NbOCl_3$) gewonnene Säure (»Niobsäure«), von denen namentlich die letztere in Folge der höheren Sublimationstemperatur des Nioboxychlorids dem Tantalchloride gegenüber recht rein gewesen sein dürfte, und ebenso die Chloride selbst sich beide bei hoher Temperatur mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Wasser und einem schwarzen Sulfide umsetzen. Nach zwölf Jahren kam er

¹⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 63, 317 [1844]

²⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 69, 115 [1846].

auf diese Sulfide zurück und untersuchte sie eingehend. Zunächst erschien eine Arbeit über das Schwefelniob¹⁾, das dem früheren »Schwefelpelop« entsprach. Er zeigte, daß die Bildung des Sulfids aus dem Oxyde und Schwefelwasserstoff nur unvollständig verläuft; noch schlechter verlief sie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf erhitztes Natriumniobat. Dagegen erwies es sich brauchbar, Schwefelwasserstoff und Niobchloriddampf bei höherer Temperatur sich umsetzen zu lassen, oder die von ihm bei der Darstellung des Titansulfids entdeckte Methode²⁾ anzuwenden, nämlich Schwefelkohlenstoffdampf entweder für sich oder verdünnt mit Wasserstoff³⁾, Schwefelwasserstoff oder Kohlenstoffdioxyd über glühendes Nioboxyd zu leiten. Die so erhaltenen Präparate waren schwarz, oft mit grünlichem Schimmer, und gaben beim Reiben im Achatmörser ein rein schwarzes Pulver. An der Luft ließen sie sich leicht zu Oxyd rösten. Rose analysierte das Sulfid teils durch Rösten, teils durch Erhitzen im Chlorstrome und Fällen des in Wasser aufgefangenen Destillats mit Ammoniaklösung (Nb-Bestimmung) und des Filtrats mit Bariumchloridlösung (Schwefelbestimmung). So wurden in zehn Bestimmungen 61.4 bis 65.3%, in Mittel 63.3% Niob und in zwei Bestimmungen 30.6 und 30.8% Schwefel erhalten. Sämtliche hier und später angegebenen älteren Analysen sind mit den augenblicklichen Atomgewichtswerten (Nb=94) nach den Roseschen Analysendaten umgerechnet. Die aus gelbem Niobchlorid mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Präparate gaben in vier Analysen die Werte 61.4—62.9%, im Mittel 61.9% Niob.

Zwei Jahre später⁴⁾ folgte eine Arbeit H. Roses über das »Unterschwefelniob«⁵⁾ — dem »Schwefelniob« vom Jahre 1848 entsprechend —, bei der dieselben Schwefelungsmethoden, wie bei der eben besprochenen Arbeit mit dem gleichen Erfolge angewandt wurden; nur wurde Wasserbildung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das »Unterniobchlorid« beobachtet, ohne daß Rose dadurch zur Erkenntnis, es sei ein Oxychlorid (unser heutiges NbOCl_2) veranlaßt wurde. Zehn Niobbestimmungen ergaben (umgerechnet) 61.9

¹⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 105, 424 [1858].

²⁾ H. Rose, Gilberts Ann. 73, 132, 138 Anmerk. [1823].

³⁾ Hierbei können sich kohlenstoffhaltige Sulfide bilden, vergl. Siemens & Halske, Chem. Zentralbl. 1907, II, 1286. Schon H. Rose bemerkte (Pogg. Ann. 105, 428 [1858]), daß Kohlenstoffdioxyd dem Wasserstoff vorzuziehen sei, weil sich dabei keine Kohle abscheide.

⁴⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 111, 193 [1860].

⁵⁾ Über die Namengebung, vergl. H. Rose, Pogg. Ann. 69, 116 [1846]; 104, 432 [1858].

bis 65.2 %, im Mittel 63.2 % Niob; eine Schwefelbestimmung lieferte den Wert 32.7 %.

Ähnliche Niobwerte sind von Hermann bei der Analyse analoger Präparate erhalten worden, die er teils als Niobsulfid, teils als Ilmen-sulfid bezeichnete, nämlich 63.8 % Nb¹⁾ und 64.3 % Nb²⁾; dagegen ist sein Schwefelwert³⁾ sicher viel zu niedrig.

Spätere Experimentaluntersuchungen sind über Niobsulfid nicht bekannt geworden.

Beide Roseschen Niobsulfidreihen haben also die gleiche Zusammensetzung und sind, wie wir seit Marignacs bahnbrechenden Untersuchungen⁴⁾ über Niob und Tantal wissen, identisch. Im Mittel enthält das Niobsulfid also 63.2 % Nb und 31—33 % S. Ein nach der Wertigkeit des Niobs zu erwartendes Niobpentasulfid, Nb₂S₅ (ber. Nb 54.0) liegt sicher nicht vor, ebensowenig ein dem Tantaldisulfid, TaS₂, entsprechendes Sulfid NbS₂ (ber. Nb 59.4). Auch keine andere, mehr oder weniger einfache Formel für ein aus Niob und Schwefel bestehendes Sulfid ließ sich aus den Analysendaten berechnen. Da die Niob- und Schwefelbestimmungen gegen 100 % ein Defizit von 4—6 % aufwiesen, war die Möglichkeit gegeben, daß in den Roseschen Präparaten ein Oxysulfid vorläge, worauf wohl zuerst Blomstrand⁵⁾ hinwies. Bald darauf vertrat Delafontaine⁶⁾ die Formel Nb₂O₂S₃ (ber. Nb 59.5, S 30.4), und Rammelsberg⁷⁾ diskutierte in eingehender Arbeit die Formeln Nb₂S₃ (ber. Nb 63.8), NbOS (ber. Nb 66.2, S 22.6) und Nb₇O₇S₈ (ber. Nb 66.0, S 22.8), wobei er vielleicht die Hermannsche Schwefelbestimmung im Auge hatte, die Roseschen aber übersah. In neuerer Zeit hat sich die Formel Nb₂OS₃ (ber. Nb 62.6, S 32.0) eingebürgert, deren Quelle ich nicht habe feststellen können. Sie findet sich in den Lehrbüchern von Graham-Otto⁸⁾, Dammer⁹⁾ und Gmelin-Kraut¹⁰⁾.

¹⁾ R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [1] 40, 465 [1847] und Journ. f. prakt. Chem. [1] 95, 85 [1865].

²⁾ R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [2] 3, 393 [1871].

³⁾ R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. [1] 99, 29 [1866].

⁴⁾ C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] 3, 5; 9, 249 [1866].

⁵⁾ C. W. Blomstrand, Acta universitatis Lund 1864.

⁶⁾ M. Delafontaine, Archives des sciences physiques et naturelles. Nouvelle période 27, 167 [1866].

⁷⁾ C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 136, 371 [1869].

⁸⁾ Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, 5. Aufl., II, 1247 [1881].

⁹⁾ O. Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie III, 747 [1893].

¹⁰⁾ L. Gmelin und K. Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie, 6. Aufl., II¹¹, 72 [1897].

Gegen diese durch die **Roseschen Niob- und Schwefelbestimmungen** aufs beste gestützte Formel, die in der ihr zugrunde liegenden **Vierwertigkeit des Niobs** der Tantal-sulfidformel Ta_2S_5 zur Seite steht, ist aber ein gewichtiger Einwand zu erheben; nämlich der, daß das Sulfid nicht nur aus Nioboxyd und Nioboxchlorid sich bildet, sondern auch aus dem sauerstofffreien, gelben Niobpentachlorid, hiernach also sauerstofffrei sein muß. Die Frage nach der Zusammensetzung des Niobsulfids ist also durchaus noch nicht entschieden. Die **Roseschen Analysenwerte** können sich in zweierlei Weise erklären. Nämlich entweder hat ihm ein tantalhaltiges Ausgangsmaterial vorgelegen, was zum Teil sicher, zum Teil wahrscheinlich ist, da seine Sulfidarbeiten vor **Marignacs Untersuchungen** lagen, die erst eine exakte Trennung beider Elemente ermöglichten; zu bemerken ist allerdings, daß sein weißes Chlorid ($NbOCl_3$) und das aus ihm gewonnene Oxyd, wie schon erwähnt, höchst wahrscheinlich recht rein waren, und daß auch dieses Ausgangsmaterial Niobsulfidpräparate von der gleichen Zusammensetzung, wie die übrigen Niobausgangsmaterialien gab. Oder es können analytische Schwierigkeiten vorgelegen haben, die namentlich bei den Schwefelbestimmungen sich bemerkbar machen und ihren Wert herabdrücken mußten. In der Tat ist bekannt, daß Nioboxyd aus Lösungen beträchtliche Mengen Schwefelsäure mit niederreißt¹⁾ und auch beim Glühen sehr fest hält.

Auf jeden Fall war eine Neuprüfung der **Roseschen Arbeit** erwünscht, bei der reinste Niobpräparate zur Verwendung kamen und auf Fernhaltung von analytischen Fehlern größter Wert zu legen war. Da neuerdings Niobsäure als technisches Nebenprodukt leichter zugänglich geworden ist, haben wir uns vor zwei Jahren dieser Aufgabe zugewandt, sie vorläufig allerdings nur bis zu einem gewissen Grade gelöst; über die Fortsetzung dieser übrigens schon vor fast Jahresfrist abgeschlossenen Arbeit soll später berichtet werden.

Darstellung von Niobpentoxyd.

Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche diente ein rohes Natriumniobat, wie es bei der technischen Tantalgewinnung durch Ausfällen der Ablaugen mit Natriumcarbonat erhalten wird. Die quantitative Aufarbeitung einer Probe zeigte, daß es etwa 46 % Niobpentoxyd, 36 % Natriumoxyd (Na_2O), 10 % Eisenoxyd, Spuren Wolframsäure, etwas Tantaloxyd und mehrere Prozente Wasser enthielt.

Aus ihm wurde in drei Etappen reines Nioboxyd gewonnen. Zunächst wurde alles Eisen, Natrium und Wolfram entfernt und zwar durch Schmelzen

¹⁾ Fr. Wöhler, Pogg. Ann. 48, 92 [1839]. G. Krüss und L. F. Nilson, diese Berichte 20, 1682 [1887].

mit Kaliumhydrosulfat und Schwefelsäure in einer großen Platinschale mit Asbestpappdeckel, Aufnehmen der Schmelze mit Wasser, Abfiltrieren der Niobsäure, Aufkochen der Niobsäure mit etwas starker Salzsäure und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser, wobei die kolloidal¹⁾ in Lösung gegangenen Anteile aus den Waschwässern wieder gewonnen und für sich weiter verarbeitet wurden; ein erneutes Schmelzen mit Kalium- und Natriumhydrosulfat mit gleicher Nachbehandlung entfernte die letzten Eisenspuren; in den Fällen, in denen das nicht gelungen war, wurde noch ein drittes Mal verschmolzen. Versuche, das Eisen durch Kochen der unreinen Niobsäure mit Kaliumcyanidlösung oder durch Schmelzen mit Kaliumcyanid komplex zu binden und dadurch zu entfernen, führten nicht zum Ziele.

In einer zweiten Operation wurde die so gewonnene Niobsäure nach der Marignac-Methode von den Tantalbeimengungen getrennt. Dabei wurden unter Verwendung einer großen Platinschale, eines mit Kautschuk umkleideten Eisentopfes und eines Kautschuktrichters Mengen von 200—300 g Niobsäure auf einmal verarbeitet, was in Anbetracht der leichten Löslichkeit des Kaliumnioboxyfluorids gut gelang. z. B. wurden 270 g bei etwa 100° getrocknete Niobsäure, die nach einer analytischen Bestimmung 190 g Niobpentoxyd enthielten, in 360 g konzentrierter, reiner (von Kieselfluorwasserstoff freier) Fluorwasserstoffsäure, deren Gehalt durch Titration festgestellt war, gelöst und nach Zusatz von 196 g Kaliumcarbonat, geeignetem Verdünnen mit Wasser und heißem Filtrieren zur Krystallisation kalt gestellt. Die geringe Abscheidung von Kaliumtantalfluorid wurde abfiltriert, das Filtrat etwas eingeengt, eine zweite Krystallfraktion, die schon vollkommen das Aussehen von Kaliumnioboxyfluorid besaß, abfiltriert und die Lösung dann stärker eingeengt. Jetzt schieden sich reichlich die Blättchen des Kaliumnioboxyfluorids, die unter dem Mikroskope völlig einheitlich aussahen, ab. Unter Aufarbeitung der Mutterlaugen wurden so 280 g reines Kaliumnioboxyfluorid erhalten. Die minder reinen Zwischen- und Endfraktionen wurden gesammelt und gelegentlich für sich weiter behandelt.

Reine Niobsäure wurde schließlich aus dem Kaliumnioboxyfluorid erhalten durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, Verschmelzen mit Kaliumhydrosulfat, Verkochen der Schmelze mit viel Wasser und oftmaliges Auswaschen unter Dekantieren mit heißem, chlorwasserstoffhaltigem Wasser, was lange dauerte, aber sicher zum Ziele führte. Die schließlich gesammelte Niobsäure enthielt nur noch eine Verunreinigung, nämlich adsorbierte Schwefelsäure, von der sie, wie schon oben bemerkt ist, auch durch heftiges und anhaltendes Glühen nicht zu befreien ist. Wir reinigten unsere Präparate von dieser letzten Verunreinigung durch mehrstündiges Glühen in einem Verbrennungsofen, während ein Ammoniakstrom das das Nioboxyd enthaltende Rohr passierte, und schließlich durch kürzeres Überleiten von Sauerstoff, wodurch Reduktionsprodukte, die sich in geringer Menge gebildet hatten, wieder

¹⁾ Über die Peptisierung der Niobsäure durch konzentrierte Salzsäure vergl. F. Wöhler, Pogg. Ann. 48, 92 [1839], C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] S., 56 [1866].

oxydiert wurden; das zunächst dunkler gewordene Präparat wurde dabei rein weiß.

Überführung des Nioboxyds in Niobsulfid.

Beim Glühen von Nioboxyd im Schwefelwasserstoffstrome wurde ein braunes Präparat gewonnen, das beim Rösten unter Schwefeldioxydentwicklung wieder weiß wurde. Ein Ersatz des Sauerstoffs durch Schwefel hatte begonnen, war aber unvollständig geblieben.

Tiefschwarze Präparate wurden erhalten, als über Niopentoxyd, das im Verbrennungsofen auf hellste Rotglut erhitzt wurde, Schwefelwasserstoff geleitet wurde, der in einer Schwefelkohlenstoff enthaltenden Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff beladen war. Der Schwefelwasserstoff hatte vorher eine Waschflasche mit Glycerin als Blasen-zähler und einige Chlorcalciumröhren zur Trocknung passiert; die Schwefelkohlenstoff-Waschflasche stand in lauwarmem Wasser, um eine lebhaftere Verdampfung von Schwefelkohlenstoff zu sichern. Der Versuch dauerte bei Verwendung von 5—10 g Nioboxyd drei bis vier Stunden. Nach Abkühlung wurden die Präparate öfter mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen der Niobsulfidpräparate.

Die Analyse wurde zunächst in der Weise ausgeführt, daß gewogene Proben zur Niobbestimmung einfach im Tiegel abgeröstet wurden; zur Schwefelbestimmung wurde im Einschmelzrohre mit Salpetersäure oxydiert, der Rohrinhalt mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und das Filtrat mit Bariumchloridlösung gefällt. Es wurden etwa 62 % Niob und wechselnde Mengen Schwefel (33.5, 33.7, 35.9, 36.7 %) erhalten. Die schwankenden Schwefelwerte finden offenbar in der oben besprochenen Adsorption von Schwefelsäure an Nioboxyd, die von uns zunächst unterschätzt wurde, ihre Erklärung. Eine exakte Bestimmung des Schwefels ermöglichte sich dagegen auf folgende Weise: Proben Sulfid wurden in einer Ente oder im Porzellanschiffchen im Sauerstoffstrome geröstet, und die flüchtigen Röstprodukte in üblicher Weise in Brom- und Chlorwasserstoff-haltigem Wasser aufgenommen. Als die Probe rein weiß gebrannt war, wurde Ammoniak über sie geleitet und stark erhitzt, wobei die adsorbierte Schwefelsäure überging; zuletzt wurde im Sauerstoffstrome weiß gebrannt. Eine erneute Wägung des Schiffchens oder der Ente ergab die Daten für die Niobbestimmung, während die Schwefelsäure aus dem wäßrigen Inhalte der Vorlagen als Bariumsulfat gefällt wurde. Das eben beschriebene Erhitzen im Ammoniakstrome wurde bei den ersten der nach der Röstmethode ausgeführten Analysen noch nicht vorgenommen. Diese Analysen seien, trotzdem ihnen ein geringeres Gewicht zugemessen ist, zunächst angeführt. Sie haben ein Interesse, da sie im Vergleiche mit den späteren Analysen zeigen, welche Fehler durch die Schwefel-

säureadsorption auch in dem Falle verursacht werden, daß die Trennung auf trockenem Wege vorgenommen wird.

Sulfid	Niobpentoxyd	Bariumsulfat	Niob	Schwefel
0.6106 g	0.5473 g	1.5887 g	62.9 %	35.7 %
0.7007 »	0.6233 »	1.8616 »	62.4 »	36.5 »
0.9949 »	0.8827 »		62.2 »	
1.1066 »	0.9945 »	2.9510 »	63.0 »	36.6 »
0.9497 »	0.8493 »	2.5141 »	62.7 »	36.3 »

Bei den folgenden Analysen ist nach Abröstung des Sulfids Ammoniak über das glühende Oxyd geleitet worden.

Sulfid	Niobpentoxyd	Bariumsulfat	Niob	Schwefel
0.9550 g	0.8438 g	2.5778 g	62.0 %	37.1 %
0.7631 »	0.6750 »	2.0823 »	62.0 »	37.5 »
0.8545 »	0.7539 »	2.2894 »	61.9 »	36.8 »

Die nach der letzten Methode ausgeführten Schwefelbestimmungen ergeben also um 0.8 % mehr Schwefel als die Analysen der vorhergehenden Reihe; andererseits ist der Niobwert um 0.6 % niedriger. Der Schwefelwert der drei letzten Analysen 37.1 % S ergänzt sich mit dem Mittel der dazugehörigen Niobwerte zu 99.1 %, mit dem Mittel aller acht Niobwerte zu 99.5 %. Daraus ergibt sich, daß die Präparate nur aus Niob und Schwefel bestehen und keinen wesentlichen Sauerstoffgehalt besitzen.

Dieser Befund wurde erhärtet durch ein vorsichtiges Chlorieren unseres Niobsulfids in sauerstofffreiem Chlor; dabei wurde rein gelbes, von weißem Oxychlorid freies, leicht flüchtiges Niobpentachlorid erhalten. Nur wenige Milligramme blieben im Schiffchen zurück.

Ein Vergleich unserer Analysenwerte mit den Roseschen (Mittel: 63.2 % Nb; 31—33 % S) ergibt für die Niobwerte eine recht bemerkenswerte Übereinstimmung, die zeigt, daß seine Niobpräparate reiner gewesen sind, als manchmal angenommen wird und als nach den ihm zu Gebote stehenden unvollkommenen Reinigungsmethoden auch anzunehmen war. Er fand nur um 0.6 % bzw. 1.2 % mehr Niob, teils weil sein Nioboxyd etwas Schwefelsäure adsorbiert festhielt, teils weil es etwas Tantal enthalten haben mag. Diese Feststellung ist nicht ohne Interesse, weil immer noch versucht wird, ihm das Recht der Namengebung für das von ihm entdeckte und in mehreren Verbindungen im hohen Grade von Reinheit¹⁾ dargestellte und genau untersuchte Element streitig zu machen. Da der Name Tantal für das Schwesterelement — vielleicht mit weniger Recht — durch den Einfluß von Berzelius und seiner Schule und durch den ein Jahrhundert

¹⁾ Dieselben Gründe führte schon C. Marignac (Ann. chim. phys. [4] 8, 13 [1866] für Roses Recht ins Feld gegen die Ansprüche von Kobells.

überdauernden Gebrauch sich eingebürgert hat und ohne Einspruch geblieben ist, ist für den Namen Columbium hier kein Platz. Die um 4—6 % zu niedrigen Schwefelwerte erklären sich durch die beim Fällen von Niobsäure aus Lösungen ganz besonders starke Adsorption; auch wir hatten bei ähnlicher Analysenmethode einige den Rose'schen Werten sehr nahe kommende Schwefelwerte, die oben angeführt sind.

Eine annehmbare Formel für das Niobsulfid läßt sich aber aus den neueren Analysen ebensowenig berechnen als aus den älteren. Zur Erklärung ist es zweckmäßig, das Tantalsulfid zum Vergleiche heranzuziehen, das entsprechend dem höheren Atomgewichte des Tantals in seinen Salzen stärker basisch auftreten muß als das Niob, was sich namentlich in seinen Salzen mit schwachen Säuren, wie der Schwefelwasserstoffsäure, bemerkbar machen muß. Nun erscheint es zur Zeit zweifellos¹⁾, daß Tantalsulfid nach der Formel TaS_2 zusammengesetzt ist. Nachdem es Rose²⁾ zuerst im Jahre 1823 mittels seiner Schwefelkohlenstoffmethode dargestellt hatte, wurde es von Berzelius³⁾ näher untersucht: im Mittel dreier gut übereinstimmender Analysen wurde durch Rösten ein (umgerechneter, $Ta = 183$) Gehalt von 73.5 % Ta gefunden. Rose⁴⁾ fand später im Mittel von fünf Bestimmungen 73.5 % Ta und im Mittel zweier gut übereinstimmender Schwefelbestimmungen 24.1 % S; und Hermann fand 73.8 % Ta⁵⁾ und 26.5 % S⁶⁾. Die Formel TaS_2 verlangt 74.0 % Ta und 26.0 % S. Zu bemerken ist allerdings, daß bei keinem dieser Tantalsulfidpräparate ein nach der einzig zuverlässigen Marignac'schen Methode von Niob befreites Tantaloxyd benutzt worden ist. Eine Nachprüfung ist deshalb ins Auge gefaßt.

Vorderhand sei die Formel TaS_2 als richtig angenommen. Bei der weitgehenden Analogie zwischen Niob und Tantal liegt nun die Vermutung nahe, daß auch dem Niobsulfid die entsprechende Formel NbS_2 zukommt⁷⁾. Ein Niobsulfid NbS_2 würde 59.4 % Nb, 40.6 % S enthalten. Die tatsächlich gefundenen, um etwa 3½ % niedrigeren Schwefelwerte und die entsprechend höheren Niobwerte

¹⁾ Vergl. z. B. C. Marignac, Ann. chim. phys. [4] **9**, 255 [1866]. C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **136**, 196 [1869].

²⁾ H. Rose, Gilb. Ann. **73**, 139 Anm. [1823].

³⁾ J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **4**, 12 [1825].

⁴⁾ H. Rose, Pogg. Ann. **99**, 575 [1856].

⁵⁾ R. Hermann, Journ. für prakt. Chem. [1] **70**, 194 [1857].

⁶⁾ R. Hermann, Journ. für prakt. Chem. [2] **15**, 136 [1877].

⁷⁾ Diese Ansicht findet sich bei R. Fittig, Grundriß der unorganischen Chemie **1871**, 448 — allerdings mit einem ? versehen.

würden sich unter der Voraussetzung erklären lassen, daß Niobsulfid bei höherer Temperatur unbeständig sei, so daß es bei der Temperatur, bei der es gebildet wird, schon teilweise zerfällt. Da der dabei frei werdende Schwefel abdestillieren würde, so bliebe ein schwefelärmeres Gemisch zurück. In der Tat liegen einige Beobachtungen vor, die für eine beginnende Spaltung des Niob- und Tantalsulfids bei höherer Temperatur sprechen. Hermann¹⁾ gibt an, daß Tantalsulfid bei starkem Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf schon Schwefel abzugeben vermag; wozu allerdings zu bemerken ist, daß gerade auf diesem Wege die analysierten Präparate gewonnen worden sind, und es ferner nicht erwiesen ist, daß die beobachtete Schwefelabgabe nicht auf eine Spaltung von Schwefelkohlenstoff zurückzuführen ist. Wichtiger ist die Beobachtung von Rose²⁾, daß Niobsulfid bei zweistündigem Erhitzen im Kugelrohre in einer Wasserstoffatmosphäre um 9.2—10.0 % an Gewicht abnahm, also Schwefel verloren haben muß. Und am wichtigsten erscheint die Angabe Roses³⁾, daß die Schwefelung von Nioboxyd mit Schwefelkohlenstoff bei mäßiger Rotglut ein schwefelreicheres Sulfidpräparat (gef. etwa 62 % Nb) liefere als bei Weißglut (gef. etwa 65 % Nb). Weitere Belege hierfür enthält auch seine vorhergehende Arbeit über Schwefelnio⁴⁾ in der Angabe, daß bei hoher Temperatur Präparate mit 63.6—65.3 % Niob erhalten wurden, bei niedrigerer Temperatur aber, und zwar aus gelbem Niobpentachlorid und Schwefelwasserstoff, Präparate mit 61.4—62.9 % Niob. Hier müssen offenbar weitere Versuche einsetzen.

Es ergibt sich als zurzeit wahrscheinlichste Annahme, daß reines Niobsulfid überhaupt noch nicht hergestellt ist. Die bis jetzt gewonnenen Präparate sind als Gemische von einem noch unbekanntem Niobsulfide, etwa NbS_2 oder Nb_2S_5 ,⁵⁾ mit Niob oder einem niedrigeren Sulfide aufzufassen. Auf jeden Fall ist die Oxysulfidformel aus der Literatur zu streichen.

Versuche zur weiteren Aufklärung der Verhältnisse, wobei auch Tantalsulfid einzubeziehen ist, sind geplant und augenblicklich nur bis zum Abschlusse anderer Untersuchungen zurückgestellt worden.

¹⁾ R. Hermann, Journ. für prakt. Chem. [1] 70, 195 [1857].

²⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 111, 199—200 [1860].

³⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 111, 196 [1860].

⁴⁾ H. Rose, Pogg. Ann. 105, 424 [1858].

⁵⁾ Neuerdings untersuchte F. Ruß (Zeitschr. für anorgan. Chem. 31, 79—82 [1902]) die komplizierte Umsetzung von Kaliumnioboxalat mit Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur und kam dabei ebenfalls zu dem Resultate, daß die herrschenden Ansichten über das Niobsulfid nicht haltbar seien, sondern daß in ihm ein fünfwertiges Niob enthalten sein muß. Auch in der älteren Literatur finden sich Beobachtungen, die dafür sprechen.

